

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001228

International filing date: 08 February 2005 (08.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 010 755.6
Filing date: 05 March 2004 (05.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 29 March 2005 (29.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

08. 02. 2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 010 755.6

Anmeldetag: 05. März 2004

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Silikonkautschuk

IPC: C 08 L, C 08 K, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Stanschus



Silikonkautschuk

Die Erfindung betrifft Silikonkautschuk, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung.

Es ist bekannt, hydrophobierte pyrogene Kieselsäure in
5 Silikonkautschuk als Füllstoff zu verwenden (DE 199 43 666 A1).

Die US 6,331,588 beschreibt LSR-Silikonkautschuk, die pyrogene Kieselsäuren als Füllstoff enthalten. Um den unerwünschten Einfluss der Silanolgruppen auf die mechanischen Eigenschaften des Silikonkautschuks zu vermeiden, ist es gemäß der US
10 6,331,588 notwendig, die Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure zu hydrophobieren.

Gemäß dem Stand der Technik wird bei dem LSR (Flüssigsilikonkautschuk) entweder eine hydrophile Kieselsäure in situ hydrophobiert und gleichzeitig sehr hohen Scherkräften
15 ausgesetzt, damit die Viskosität und die Fließgrenze erniedrigt werden können, oder eine bereits hydrophobierte Kieselsäure aus dem gleichen Grunde hohen Scherkräften ausgesetzt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Silikonkautschuk, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er eine strukturmodifizierte
20 hydrophobe pyrogene Kieselsäure als Füllstoff enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann als Kieselsäure eine silanisierte, strukturmodifizierte Kieselsäuren, welche durch auf der Oberfläche fixierte Vinylgruppen, wobei zusätzlich hydrophobe Gruppen, wie
25 Trimethylsilyl- und/oder Dimethylsilyl- und/oder Monomethylsilylgruppen auf der Oberfläche fixiert sind und mit folgenden physikalisch-chemischen Eigenschaften gekennzeichnet ist:

30 BET-Oberfläche m^2/g :	25 - 400
Mittlere Größe der Primärteilchen nm:	5 - 50
pH-Wert:	3-10

Kohlenstoffgehalt %: 0,1-10
DBP-Zahl %: < 200 bzw. nicht bestimmbar

eingesetzt werden.

5 Die Herstellung der silanisierten, strukturmodifizierten Kieselsäure kann erfolgen, in dem man Kieselsäure mit einem Oberflächenmodifizierungsmittel behandelt, das erhaltene Gemisch gemäß thermisch behandelt und anschließend strukturmodifiziert.

10 Dabei kann man die Kieselsäuren zunächst mit Wasser und anschließend mit dem Oberflächenmodifizierungsmittel besprühen, gegebenenfalls nachmischen, anschließend thermisch behandeln und anschließend strukturmodifizieren.

15 Die Oberflächenmodifizierung kann man durchführen, indem man die Kieselsäuren, gegebenenfalls zunächst mit Wasser und anschließend mit dem Oberflächenmodifizierungsmittel besprüht. Das eingesetzte Wasser kann mit einer Säure, zum Beispiel Salzsäure, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 1 angesäuert sein. Falls mehrere

20 Oberflächenmodifizierungsmittel eingesetzt werden, können diese gemeinsam, aber getrennt, nacheinander oder als Gemisch aufgebracht werden. Die oder das Oberflächenmodifizierungsmittel können in geeigneten Lösungsmitteln gelöst sein. Nachdem das Sprühen beendet ist, kann noch 5 bis 30 min nachgemischt werden.

25 Das Gemisch wird anschließend bei einer Temperatur von 20 bis 400 °C über einen Zeitraum von 0,1 bis 6 h thermisch behandelt. Die thermische Behandlung kann unter Schutzgas, wie zum Beispiel Stickstoff, erfolgen.

30 Alternativ kann man das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen silanisierten, strukturmodifizierten Kieselsäure durchführen, indem man die Kieselsäure mit dem

~~Oberflächenmodifizierungsmittel in Dampfform behandelt, das~~
erhaltene Gemisch thermisch behandelt und anschließend
strukturmodifiziert.

- 5 Die alternative Methode der Oberflächenmodifizierung der
Kieselsäuren kann man durchführen, indem man die
Kieselsäuren mit dem Oberflächenmodifizierungsmittel in
Dampfform behandelt und das Gemisch anschließend bei einer
Temperatur von 50 bis 800 °C über einen Zeitraum von 0,1
10 bis 6 h thermisch behandelt. Die thermische Behandlung kann
unter Schutzgas, wie zum Beispiel Stickstoff, erfolgen.

Die Temperaturbehandlung kann auch mehrstufig bei
unterschiedlichen Temperaturen erfolgen.

- Die Aufbringung des oder der
15 Oberflächenmodifizierungsmittel kann mit Einstoff-,
Zweistoff-, oder Ultraschalldüsen erfolgen.

- Die Oberflächenmodifizierung kann man in beheizbaren
Mischern und Trocknern mit Sprüheinrichtungen
kontinuierlich oder ansatzweise durchführen. Geeignete.
20 Vorrichtungen können zum Beispiel Pflugscharmischer,
Teller-, Wirbelschicht- oder Fließbettrockner sein.

- Die Strukturmodifizierung der so hergestellten Kieselsäuren
kann anschließend durch mechanische Einwirkung erfolgen.
Nach der Strukturmodifizierung kann eventuell eine
25 Nachvermahlung angeschlossen werden. Gegebenenfalls kann
nach der Strukturmodifizierung und/oder Nachvermahlung eine
weitere Temperung erfolgen.

- Die Strukturmodifizierung kann zum Beispiel mit einer
Kugelmühle oder einer kontinuierlich arbeitenden Kugelmühle
30 erfolgen.

Die Nachvermahlung kann zum Beispiel mittels einer Luftstrahlmühle, Zahnscheibenmühle oder Stiftmühle erfolgen.

5 Die Temperung beziehungsweise thermische Behandlung kann batchweise zum Beispiel in einem Trockenschrank oder kontinuierlich zum Beispiel in einem Fließ- oder Wirbelbett erfolgen. Die Temperung kann unter Schutzgas, zum Beispiel Stickstoff, erfolgen.

10 Als Kieselsäure kann eine pyrogen hergestellte Kieselsäure bevorzugt eine pyrogen auf dem Wege der Flammenhydrolyse von SiCl_4 hergestellte Kieselsäure eingesetzt werden. Derartige pyrogene Kieselsäuren sind bekannt aus Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seite 464 (1982).

15

Als Kieselsäuren können beispielsweise eingesetzt werden:

[illegible]

Fe ₂ O ₃ 8)	%	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,01
TiO ₂ 8)	%	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
HCl 8)10)	%	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025	< 0,025
Siebrückstand 6) (nach Mocker, 45 µm) %		< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,2

- 1) in Anlehnung an DIN 66131
- 2) in Anlehnung an DIN ISO 787/XI, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt)
- 3) in Anlehnung an DIN ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21
- 4) in Anlehnung an DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23
- 5) in Anlehnung an DIN ISO 787/IX, ASTM D 1208, JIS K 5101/24
- 6) in Anlehnung an DIN ISO 787/XVIII, JIS K 5101/20
- 7) bezogen auf die 2 Stunden bei 105 °C getrocknete Substanz
- 8) bezogen auf die 2 Stunden bei 1.000 °C geprüfte Substanz
- 9) spezielle vor Feuchtigkeit schützende Verpackung
- 10) HCl-Gehalt in Bestandteil des Glühverlustes

~~Als Oberflächenmodifizierungsmittel können alle Verbindungen~~
eingesetzt werden, die zur Fixierung von Vinyl-
beziehungsweise Vinylsilyl- und Trimethylsilyl- und/oder
Dimethylsilyl- und/oder Monomethylsilylgruppen auf der
5 Kieselsäureoberfläche geeignet sind. Bevorzugt können dabei
Vinylsilyl- und Methylsilylgruppen über eine Verbindung wie
beispielsweise 1,3-Divinyl-1,1,3,3-Tetramethyldisilazan
oder Dimethyl-vinyl-silanol oder mehreren Verbindungen wie
beispielsweise Vinyltriethoxysilan und Hexamethyldisilazan
10 beziehungsweise Trimethylsilanol auf die Kieselsäure
aufgebracht werden.

~~Wird dieses niedrigstrukturierte pyrogene Siliziumdioxid in~~
Silikonkautschuk eingearbeitet, ergeben sich völlig
15 neuartige Eigenschaften des Silikonkautschuks.

Auf Grund der Strukturmodifizierung wird die Morphologie
des pyrogenen Siliziumdioxides verändert, so daß ein
niedrigerer Verwachsungsgrad und damit eine niedrigere
Struktur resultiert.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der
Silikonkautschuk ein LSR (Flüssig)-Silikonkautschuk sein.

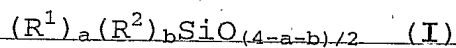
Für Elastomeranwendungen finden Polydimethylsiloxane mit
Molekulargewichten zwischen 400 000 und 600 000 Einsatz,
die unter Zusatz von Reglern wie Hexamethyl- oder
25 Divinyltetramethyldisiloxan hergestellt werden und
entsprechende Endgruppen tragen. Zur Verbesserung des
Vulkanisationsverhaltens und auch der Weiterreißfestigkeit
können durch Zusatz von Vinylmethyldichlorsilan zum
Reaktionsgemisch geringe Mengen (<1%) Vinylgruppen in die
30 Hauptkette als Substituenten eingebaut (VMQ) werden.

Flüssig-Silikonkautschuk (LSR) entspricht im molekularen
Aufbau praktisch dem HTV, liegt jedoch in der mittleren
Molekülkettenlänge um den Faktor 6 und damit der Viskosität

~~um den Faktor 1000 niedriger (20-40Pas).~~ Dem Verarbeiter werden zwei Komponenten (A und B) in gleichen Mengen zur Verfügung gestellt, die bereits die Füllstoffe, Vulkanisationsmittel und gegebenenfalls sonstige
5 Zusatzstoffe enthalten.

Unter Silikonkautschuk können sowohl Organopolysiloxane als auch Hydrogensiloxane verstanden werden.

Der Begriff Organopolysiloxane im Sinne der Erfindung umfasst alle bisher in vernetzbaren Organopolysiloxanmassen eingesetzten Polysiloxane. Vorzugsweise handelt es sich um
10 ein Siloxan aus Einheiten der allgemeinen Formel (I)



in denen

15 R^1 einen einwertigen aliphatischen Rest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und

R^2 einen Alkenylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet,

$a = 0, 1, 2$ oder 3

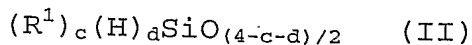
$b = 0, 1$ oder 2

20 und die Summe $a+b=0, 1, 2$ oder 3 ist, mit der Maßgabe, daß durchschnittlich mindestens 2 Reste R^2 pro Molekül vorliegen. Vorzugsweise ist (a) dimethylvinylsiloxyendgestoppt.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die erfindungsgemäßen Organopolysiloxane Viskositäten von 0,01 bis 200 Pas, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 200 Pas auf.

Die Viskositäten werden gemäß DIN 53019 bei 20 °C bestimmt. Herstellungsbedingt können insbesondere bei den verzweigten
30 Polymeren, die auch in Lösungsmitteln gelöste Festharze sein können, noch bis maximal 10 Mol-% aller Si-Atome Alkoxy- oder OH-Gruppen aufweisen.

~~Hydrogensiloxane im Sinne der Erfindung sind vorzugsweise~~
lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus
Einheiten der allgemeinen Formel (II)



5 in denen

R^1 einwertiger aliphatischer Rest mit 1 bis 8
Kohlenstoffatomen,

$c = 0, 1, 2$ oder 3 ,

$d = 0, 1$ oder 2 ,

10 wobei die Summe $c+d=0, 1, 2$ oder 3 ist,
mit der Maßgabe, daß durchschnittlich mindestens 2 Si-
gebundene Wasserstoffatome je Molekül vorliegen.

15 Bei den Füllstoffen ist zwischen verstärkenden und nicht
verstärkenden Füllstoffen zu unterscheiden.

Nichtverstärkende Füllstoffe sind durch äußerst schwache
Wechselwirkungen mit dem Siliconpolymer gekennzeichnet. Zu
ihnen zählen Kreide, Quarzmehl, Diatomeenerde, Glimmer,
Kaolin, $Al(OH)_3$ und Fe_2O_3 . Die Partikel-Durchmesser liegen
20 in der Größenordnung von $0,1 \mu m$. Ihre Aufgaben bestehen
darin, die Viskosität der Compounds im unvulkanisierten
Zustand anzuheben und die Shore-Härte und den E-Modul der
vulkanisierten Kautschuke zu erhöhen. Bei
oberflächenbehandelten Füllstoffen können auch
25 Verbesserungen in der Reißfestigkeit erzielt werden.

Verstärkende Füllstoffe sind vor allem hochdisperse
Kieselsäuren mit einer Oberfläche von $>125 m^2/g$. Die
verstärkende Wirkung ist auf Bindung zwischen Füllstoff und
Siliconpolymer zurückzuführen. Solche Bindungen werden
30 zwischen den Silanolgruppen an der Oberfläche der
Kieselsäuren ($3-4,5 SiOH$ -Gruppen/ nm^2) und den
Silanolgruppen der α - ω Dihydroxypolydimethylsiloxane über
Wasserstoffbrückenbindungen zum Sauerstoff der Siloxankette

gebildet. Die Folge dieser Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen sind Viskositätserhöhungen und Änderungen der Glasübergangstemperatur und des Kristallisationsverhaltens. Andererseits bewirken Polymer-Füllstoff-Bindungen eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, können aber auch eine vorzeitige Verstrammung (crepe hardening) der Kautschuke zur Folge haben.

Eine Mittelstellung zwischen verstärkenden und nicht verstärkenden Füllstoffen nimmt Talkum ein. Außerdem werden Füllstoffe für besondere Effekte genutzt. Dazu zählen Eisenoxid, Titandioxid, Zirkonoxid oder Bariumzirkonat zur Erhöhung der Wärmestabilität.

An weiteren Bestandteilen können Siliconkautschuke Katalysatoren, Vernetzungsmittel, Farbpigmente, Antiklebmittel, Weichmacher und Haftvermittler enthalten.

Weichmacher werden besonders benötigt, um einen niedrigen E-Modul einzustellen. Interne Haftvermittler basieren auf funktionellen Silanen, die einerseits mit dem Untergrund und andererseits mit dem vernetzenden Siliconpolymer in Wechselwirkung treten können (Verwendung hauptsächlich bei RTV-1 Kautschuken).

Einer vorzeitigen Verstrammung wirken niedermolekulare oder monomere silanolreiche Verbindungen entgegen (zum Beispiel Diphenylsilandiol, H_2O). Sie kommen einer zu starken Wechselwirkung der Siliconpolymere mit den Silanolgruppen des Füllstoffs zuvor, indem sie schneller mit dem Füllstoff reagieren. Ein entsprechender Effekt kann auch durch teilweise Belegung des Füllstoffs mit Trimethylsilylgruppen erzielt werden (Füllstoffbehandlung mit Methylsilanen).

Ferner ist es möglich, das Siloxanpolymer chemisch zu modifizieren (Phenylpolymere, borhaltige Polymere) oder mit

~~organischen Polymeren zu verschneiden (Butadien-Styrol-Copolymerisate).~~

Die niedrige Viskosität des Ausgangspolymeren erfordert zur homogenen Verteilung besonders intensive Ein- und

- 5 Durcharbeitung in speziell entwickelten Mischaggregaten. Zur Erleichterung der Füllstoffaufnahme und zum Vermeiden eines „crepe hardening“ wird die Kieselsäure - zumeist in situ während des Mischvorganges und mittels Hexamethyldisilazan (HMDS, auch HMDZ) - vollständig
- 10 hydrophobiert.

Die Vulkanisation von LSR-Mischungen erfolgt durch Hydrosilylierung, d.h. durch Addition von

- ~~Methylhydrogensiloxanen (mit mindestens 3 SiH-Gruppen im Molekül)~~ an die Vinylgruppe des Polymeren unter Katalyse
- 15 durch ppm-Mengen von Pt(O)-Komplexen, wobei sich bei der Anlieferung Vernetzer und Katalysator in den getrennten Komponenten befinden. Spezielle Inhibitoren, zum Beispiel 1-Etynyl-1-cyclohexanol, verhindern nach dem Vermischen der Komponenten eine vorzeitige Anvulkanisation und stellen bei
- 20 Raumtemperatur eine Tropfzeit von ca. 3 Tagen ein. Über die Platin- und Inhibitorkonzentration lassen sich die Verhältnisse in erheblicher Bandbreite regeln.

- Zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Silicongummierzeugnissen bieten sich zunehmend LSR-
- 25 Mischungen an, weil die Additionsvernetzung im Gegensatz zur HTV-üblichen Peroxidvulkanisation nicht durch Furnaceruße gestört wird (in HTV-Mischungen wird bevorzugt mit Acetylenruß gearbeitet). Leitfähige Furnace-Ruße lassen sich auch leichter einmischen und verteilen als Graphit
- 30 oder Metallpulver, wobei Silber bevorzugt wird.



X

Der erfindungsgemäße Silikonkautschuk weist die folgenden Vorteile auf:

5 Untersuchungen in LSR (Flüssigsilikonkautschuk) zeigen, daß die strukturmodifizierten hydrophoben Oxide gemäß den erfindungsgemäßen Beispielen 1 bis 3 im Vergleich zu dem hydrophoben Edukt (pyrogenen Kieselsäure) deutlich niedrigere Viskositäten im Flüssigsilikon aufweisen.

10 Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren weisen keine Fließgrenzen auf, was besonders vorteilhaft ist, da bei der Verarbeitung von Flüssigsilikonkautschuk ein sehr gutes Fließverhalten erwünscht ist.

Außerdem zeigt das Beispiel 3 zusätzlich den Vorteil, daß mit den strukturmodifizierten und mit Vinylsilan behandelten Kieselsäuren ein deutlich höherer
15 Weitereißwiderstand erreicht werden kann.

Mit den strukturmodifizierten Oxiden können gemäß Erfindung Materialien eingesetzt werden, die aufgrund ihrer niedrigen Struktur bereits äußerst niedrige Viskositäten und keine Fließgrenzen aufweisen und somit bei der Herstellung nicht
20 hohen Scherkräften ausgesetzt werden müssen. Vorteilhaft für den Anwender ist die Einsparung von Energie-, Zeit- und Materialkosten, wobei außerdem mechanisch anspruchsvolle Vulkanisate hergestellt werden können.

25 Beispiele:

Pyrogene Kieselsäure wird in einem Mischer vorgelegt und zunächst mit Wasser und anschließend mit dem Oberflächenmodifizierungsmittel oder dem Gemisch von Oberflächenmodifizierungsmitteln besprüht. Danach wird das
30 Reaktionsgemisch einer ein- oder mehr-stufigen Temperaturbehandlung unterzogen. Das getemperte Material wird mit einer Kugelmühle strukturmodifiziert, falls

erforderlich erfolgt eine Nachvermahlung mit einer
Zahnscheibenmühle. Gegebenenfalls wird das
strukturmodifizierte oder strukturmodifizierte und
nachvermahlene Material einer weiteren Temperaturbehandlung
5 unterzogen.

Tabelle 2: Übersicht über die Herstellung der erfindungsgemäß einsetzbaren Kieselsäuren (Beispiele)

Bezeichnung	Eingesetzte Kieselsäure	Wassermenge (Teile/100 Teile Kieselsäure)	OM*) (Teile/100 Teile Kieselsäure)	Temperaturbe- handlung-1. Stufe Temp. [°C] / Dauer [h]	Temperaturbe- handlung-2. Stufe Temp. [°C] / Dauer [h]	Nachver- mahlung**)	Temperatur- behandlung ***) Temp. [°C] / Dauer [h]
KS 1	AEROSIL® 200	5	A/5 D/5	140/2	-	nein	nein
KS 2	AEROSIL® 300	5	B/15 C/1,8	20/2	140/2	Ja	ja
KS 3	AEROSIL® 300	5	A/8,5 B/20	50/5	140/1	ja	120/2
KS 4	AEROSIL® 300	5	A/16 B/12	20/6	120/5	ja	120/3
KS 5	AEROSIL® 150	5	C/20	130/2	-	ja	120/2
KS 6	AEROSIL® 130	2	C/5 D/5	150/3	-	nein	nein
KS 7	AEROSIL® 300	5	A/8,5 B/20	50/5	140/1	nein	nein
KS 8	AEROSIL® 200	5	B/10 C/5	20/20	140/3	ja	nein
KS 9	AEROSIL® 300	5	C/16	20/2	140/2	ja	nein
KS 10	AEROSIL® 200	2	A/10 B/5	20/2	140/24	ja	120/2
KS 11	AEROSIL® 300	5	A/8,5 B/20	50/5	140/1	ja	nein

*') OM= Oberflächenmodifizierungsmittel:

A= Vinyltriethoxysilan

B= Hexamethyldisilazan

C= 1,3-Divinyl-1,1,3,3-Tetramethyldisilazan

D= Methyltrimethoxysilan

Bei Verwendung von mehreren OM wurden Gemische eingesetzt.

**') Nachvermahlung=Vermahlung nach Strukturmodifizierung

***') Temperaturbehandlung=Temperaturbehandlung nach Nachvermahlung

2 kg AEROSIL® werden in einem Mischer vorgelegt und unter Mischen zunächst mit 0,1 kg Wasser und anschließend mit einem Gemisch aus 0,4 kg Hexamethyldisilazan und 0,17 kg Vinyltriethoxysilan besprüht. Nach beendetem Sprühen wird noch 15 Minuten nachgemischt und das Reaktionsgemisch zunächst 5 Stunden bei 50°C und anschließend 1 Stunde bei 140 °C getempert.

Tabelle 3: Physikalisch-chemische Daten der erfindungsgemäß einsetzbaren Kieselsäuren (Beispiele) und der Vergleichskieselsäure

Bezeichnung	Stampf dichte [g/l]	Trocknungs- verlust [%]	Glüh- verlust [%]	pH-Wert	C-Gehalt [%]	DBP- Adsorptio- n [%]	Spezifische Oberfläche nach BET [m ² /g]
Vergleichskieselsäure	48	0,9	4,1	9,0	4,0	n.b.	197
KS 1	236	1,2	1,6	4,4	1,1	9,7	136
KS 2	147	0,7	3,8	6,2	3,8	n.b.	201
KS 3	120	0,4	3,6	7,5	4,0	n.b.	191
KS 4	132	0,5	3,0	5,2	3,5	128	189
KS 5	138	0,2	2,8	5,5	2,8	n.b.	103
KS 6	249	0,8	1,1	6,3	1,5	91	79
KS 7	266	1,1	3,4	8,5	4,0	121	204
KS 8	161	0,9	2,7	6,1	4,3	91	117
KS 9	132	1,0	4,0	6,7	4,9	n.b.	205
KS 10	149	0,6	2,8	5,1	2,8	n.b.	155
KS 11	163	0,8	3,5	8,5	4,0	n.b.	197

Prüfung der strukturmodifizierten pyrogenen Kieselsäuren in Silikonkautschuk

Die Produkte aus Tabelle 2 werden in einer LSR Silicon-Formulierung geprüft. Als Vergleichsmaterial dienen die
5 hydrophoben Edukte, die für die Strukturmodifizierung eingesetzt worden sind.

LSR-Silikonkautschuk

10 Im Planetendissolver werden 20 % Kieselsäure bei langsamer Drehzahl ($50/500 \text{ min}^{-1}$ Planetenmischer /Dissolverscheibe) in Organopolysiloxan (Silopren U 10 GEBayer) eingearbeitet.

Sobald die Kieselsäure vollständig benetzt ist, wird ein Vakuum von ca. 200 mbar angelegt und 30 Minuten bei 100 Umin^{-1} des Planetenrührwerks und 2000 Umin^{-1} des Dissolvers dispergiert (Kühlung mit Leitungswasser). Nach der
15 Abkühlung kann die Vernetzung der Basismischung erfolgen.

In einem Edelstahl-Becher werden 340 g der Basismischung eingewogen. In die Mischung werden nacheinander 6,00 g Inhibitor (2 % reines ECH in Siliconpolymer U 1) und 0,67 g Platinkatalysatorlösung und 4,19 g Silopren U 730
20 eingewogen und bei einer Geschwindigkeit von $n=500 \text{ Umin}^{-1}$ homogenisiert und entlüftet.

Vulkanisation der Formulierungen

Zur Vulkanisation der 2 mm-Vulkanisate werden $4 * 50 \text{ g}$ oder $2*100 \text{ g}$ der Mischung benötigt. In der Presse werden die
25 Platten dann 10 Minuten bei einem Druck von 100 bar und einer Temperatur von 120°C gepresst. Zur Vulkanisation der 6 mm-Vulkanisate werden 120 g der Mischung benötigt. In der Presse werden die Platten 12 Minuten bei einem Druck von 100 bar und einer Temperatur von 120°C gepresst.
30 Anschließend werden die Vulkanisate im Ofen 4 Stunden bei 200°C nachvulkanisiert.

Die strukturmodifizierten Produkte (Beispiel 1-3) zeigen deutlich niedrigere rheologische Eigenschaften (Tabelle 5) im Vergleich zu dem hydrophoben Edukt. Die Viskosität nimmt um bis zu 60% des ursprünglichen Wertes des Eduktes ab.

Tabelle 5

Rheologische Eigenschaften mit 20 % Kieselsäure

Kieselsäure	Fließgrenze [Pa]	Viskosität [Pas] $D = 10 \cdot s^{-1}$
Beispiel 1 [KS 7]	0	54
Beispiel 2 [KS 11]	0	55
Beispiel 3 [KS 3]	0	51
Edukt (Vergleichskiesel- säure)	0	153

Tabelle 6

Mechanische Eigenschaften mit 20 % Kieselsäure

Kieselsäure	Zugfestig- keit [N/mm ²]	Bruchdehnung [%]	Weiterreiß- widerstand [N/mm]	Härte [Shore A]
Beispiel 1	4,0	300	3,2	41
Beispiel 2	4,1	290	3,4	41
Beispiel 3	5,5	350	23,7	41
Edukt	5,0	300	4,0	45

Anhand von Beispiel 3 in Tabelle 6 kann man erkennen, daß durch die Strukturmodifizierung des vinylmodifizierten pyrogenen Oxids mit anschließender Nachvermahlung ein sehr hoher Weiterreißwiderstand des Siliconvulkanisats erzielt werden kann, wobei die rheologischen Eigenschaften des Compounds auf sehr niedrigem Niveau liegen (Tabelle 5).

Patentansprüche:

1. Silikonkautschuk, dadurch gekennzeichnet, daß er eine strukturmodifizierte hydrophobe pyrogene Kieselsäure als Füllstoff enthält.
 - 5 2. Silikonkautschuk gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff ein pyrogen nach der Art der Flammenoxidation oder der Flammenhydrolyse hergestelltes Oxid ist, das zwischen 10 und 1000 m²/g liegt, hydrophobiert und strukturmodifiziert ist.
 - 10 3. Silikonkautschuk nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Silikonkautschuk ein LSR Silikonkautschuk ist.
-

Zusammenfassung

Silikonkautschuk

Silikonkautschuk, der strukturmodifizierte hydrophobe
5 pyrogene Kieselsäure enthält.